

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-052717

(43)Date of publication of application : 23.02.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/86
H01M 4/96
H01M 8/02
H01M 8/04
H01M 8/10

(21)Application number : 11-219409

(71)Applicant : EQUOS RESEARCH CO LTD

(22)Date of filing : 03.08.1999

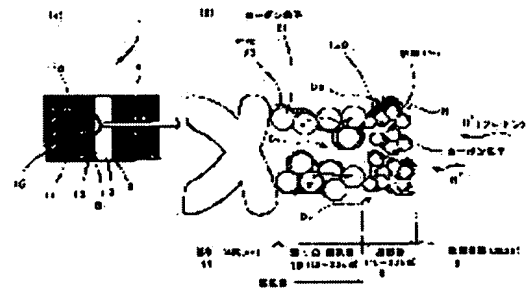
(72)Inventor : YAMAMOTO TAIZO

(54) AIR ELECTRODE FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To lower the activation overvoltage of a fuel cell and thereby enhance the output thereof by forming the surface of an air electrode abutting on a reaction layer into a water repellent layer and by setting the average hole diameter of the water repellent layer substantially equal to that of the reaction layer.

SOLUTION: The average hole diameter of a first water repellent layer 13 can be adjusted by selecting the particle diameter of carbon particles 21. The carbon particles constituting the first water repellent layer 13 preferably have the same average particle diameter as the carbon particles constituting a reaction layer 8. The average particle diameter of the carbon particles 21 constituting the first water repellent layer 13 is preferably set to 0.01-1 μm . Paste-like water repellent carbon is prepared by mixing the carbon particles with PTFE and it is applied to the surface of carbon cloth used as a base part 11. The first water repellent layer 13 is obtained by baking it at a predetermined temperature. The average hole diameter of the first water repellent layer 13 can be adjusted by the mixing ratio of the carbon particle to the PTFE, the baking temperature or the baking period as well.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-52717

(P2001-52717A)

(43) 公開日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M	4/86	H 0 1 M	H 5 H 0 1 8
	4/96		H 5 H 0 2 6
	8/02	8/02	M 5 H 0 2 7
	8/04	8/04	P
			J
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-219409

(22) 出願日 平成11年8月3日 (1999.8.3)

(71) 出願人 591261509

株式会社エクス・リサーチ

東京都千代田区外神田2丁目19番12号

(72) 発明者 山本 泰三

東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株

式会社エクス・リサーチ内

(74) 代理人 100095577

弁理士 小西 富雅

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 DD06 EE05

EE19 HH01 HH04

5H026 AA06 EE05 EE19 HH01 HH04

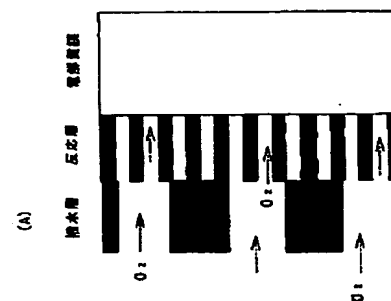
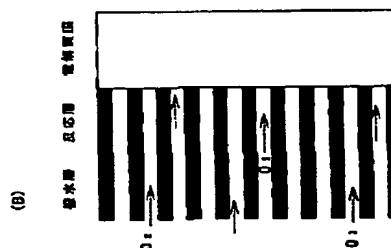
5H027 AA06

(54) 【発明の名称】 燃料電池用空気極

(57) 【要約】

【目的】 撥水層と反応層の空孔径を調整することにより、燃料電池の活性化過電圧を低下させ、もってその出力向上を図る。

【構成】 反応層を介して電解質膜に接する燃料電池用空気極であって、空気極の反応層と接する面を撥水層とし、その撥水層の平均空孔径を反応層の平均空孔径と実質的に等しくする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応層を介して電解質膜に接する燃料電池用空気極であって、

前記空気極の前記反応層と接する面は撥水層とされ、該撥水層の平均空孔径は前記反応層の平均空孔径と実質的に等しいこと、を特徴とする燃料電池用空気極。

【請求項2】 前記撥水層の平均空孔径は0.001～1.0μmである、ことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用空気極。

【請求項3】 前記撥水層の平均空孔径は0.01～0.10μmである、ことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用空気極。

【請求項4】 前記撥水層の平均空孔径は0.03～0.06μmである、ことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用空気極。

【請求項5】 カーボン粒子に触媒を担持して成る反応層を介して電解質膜に接する燃料電池用空気極であって、前記空気極の前記反応層と接する面は撥水層とされ、該撥水層はカーボン粒子を撥水性の材料で連結してなり、該カーボン粒子の平均粒径は前記反応層のカーボン粒子の平均粒径と実質的に等しい、ことを特徴とする燃料電池用空気極。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の燃料電池用空気極を備えてなる燃料電池。

【請求項7】 請求項6に記載の燃料電池と、該燃料電池に空気を供給する手段と、前記燃料装置に燃料ガスを供給する手段と、を備えてなる燃料電池装置。

【請求項8】 空気極の表面に水が液体の状態で供給される燃料電池に使用される空気極であって、前記空気極において反応層と接する面は、前記反応層の平均空孔径と実質的に等しい平均空孔径を有する第1の撥水層からなり、前記空気極の表面は、前記液体状態の水を撥水し気体状態の水は通過させる第2の撥水層からなる、ことを特徴とする燃料電池用空気極。

【請求項9】 前記第1の撥水層の平均空孔径は0.001～1.0μmである、ことを特徴とする請求項8に記載の燃料電池用空気極。

【請求項10】 前記第1の撥水層の平均空孔径は0.01～0.10μmである、ことを特徴とする請求項8に記載の燃料電池用空気極。

【請求項11】 前記第1の撥水層の平均空孔径は0.03～0.06μmである、ことを特徴とする請求項8に記載の燃料電池用空気極。

【請求項12】 空気極の表面に水が液体の状態で供給される燃料電池に使用される空気極であって、前記空気極において反応層と接する面は、前記反応層を構成するカーボン粒子と実質的に同じ平均粒径を有するカーボン粒子で構成される第1の撥水層からなり、前記空気極の表面は、前記液体状態の水を撥水し気体状

態の水は通過させる第2の撥水層からなる、ことを特徴とする燃料電池用空気極。

【請求項13】 請求項8～12のいずれかに記載の燃料電池用空気極を備えてなる燃料電池。

【請求項14】 請求項13に記載の燃料電池と、該燃料電池に空気を供給する手段と、前記燃料装置に燃料ガスを供給する手段と、を備えてなる燃料電池装置。

【請求項15】 空気極の表面に水が液体の状態で供給される燃料電池に使用される空気極であって、

前記空気極の表面は0.01～10μmの平均空孔径を有する撥水層からなる、ことを特徴とする燃料電池用空気極。

【請求項16】 空気極の表面に水が液体の状態で供給される燃料電池に使用される空気極であって、前記空気極の表面は0.01～100μmの平均粒子径を有するカーボン粒子を有する撥水層からなる、ことを特徴とする燃料電池用空気極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は燃料電池用の空気極（陽極）に関する、特に高分子固体電解質膜を有するいわゆるPEM型の燃料電池に用いられる空気極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】PEM型の燃料電池装置の電池本体は、燃料極と空気極との間に高分子固体電解質膜が挟持された構成である。空気極と電解質膜との間には触媒を含む反応層が介在されている。

【0003】このような構成の燃料電池の起電力は、燃料極側（アノード）に燃料ガスが供給され、空気極側に酸化ガスが供給された結果、電気化学反応の進行に伴い電子が発生し、この電子を外部回路に取り出すことにより、発生される。即ち、燃料極（アノード）にて得られる水素イオンがプロトン（H⁺）の形態で、水分を含んだ電解質膜中を空気極（カソード）側に移動し、また燃料極（アノード）にて得られた電子が外部負荷を通過して空気極（カソード）側に移動して酸化ガス（空気を含む）中の酸素と反応して水を生成する、一連の電気化学反応による電気エネルギーを取り出すことができる。

【0004】本願出願人は、かかる燃料電池において、発熱反応をともなう空気極を冷却しその発電能力を高めるなどの目的で空気極の表面に液状の水を供給することを特願平10-378161号（出願人整理番号：EQ97083、代理人整理番号：P006703）において提案している。

【0005】本願発明の対象となる空気極については特開平9-245800号公報に記載がある。この従来公報に記載の空気極は、親水処理を施された電極基材の少なくとも電解質膜側の表面に撥水性物質を有する撥水層を形成した構成である。電極の電解質膜側に形成された

撥水層は電解質膜中で生じた生成水をはじいてこれが電極基材内に浸入しないようにする。これにより、生成水による電極基材内のガス流路の閉塞が未然に防止される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は燃料電池の出力を向上させるべく検討を重ねるうちに、上記撥水層が燃料電池の過電圧に大きく影響しているのではないかと考えるに至った。燃料電池の電圧損失は、図1に示すとおり、活性化過電圧、濃度過電圧及び抵抗過電圧に起因していると考えられる。その中でも大きな影響のある活性化過電圧はその原因として反応層における酸素還元反応の速度が理論上の速度よりも遅いことによると考えられている。そして、上記撥水層が反応層における酸素還元反応に何らかの影響を与えているのではないかと考えるに至った。上記の知見に基づき、撥水層と反応層とを検討していくうちに、両者の空孔径を特に注目して、その大きさを調整しようとする試みがなされていないことに気が付いた。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明は、撥水層と反応層の空孔径を調整することにより、燃料電池の活性化過電圧を低下させ、もってその出力向上を図るものである。そのためにこの発明は次なる構成を採用した。反応層を介して電解質膜に接する燃料電池用空気極であって、前記空気極の前記反応層と接する面は撥水層とされ、該撥水層の平均空孔径は前記反応層の平均空孔径と実質的に等しいこと、を特徴とする燃料電池用空気極。

【0008】このように構成された燃料電池用空気極によれば、撥水層と反応層との平均空孔径が実質的に等しくなるので、空気極を通過してきた空気が反応層へ均一に供給されることとなるこれを模式的に説明すると図2に示すようになる。即ち、図2Aに示すように、撥水層の空孔径が反応層の空孔径より大きいと、撥水層の材料、具体的にはカーボン粒子が反応層の空孔を塞いでしまう。塞がれた空孔には空気が供給されなくなるので、そこでの反応が期待できなくなる。ところが、図2Bに示すように、撥水層の空孔径を反応層のそれと実質的に同じとすると、撥水層の材料による反応層の空孔の閉塞が無くなる。これにより、反応層へ均一に空気が供給され、もって反応層での反応効率が向上する。撥水層の平均空孔径を反応層のそれより小さくすると、反応層での反応の結果生じる生成水により、撥水層の空孔が閉塞されるおそれがあるので好ましくない。なお、反応層は表面積を大きくするために、その平均空孔径が必然的に制限されており、例えば0.001~1.0 μm である。

【0009】なお、撥水層や反応層の平均空孔径は、それぞれの層の単位表面積に現れた空孔の開口部の径（直径）を平均することにより得る。また、撥水層と反応層との平均空孔径が実質的に等しいとは、10%程度の誤

差は許容されることを意味する。

【0010】

【発明の実施の形態】次に、この発明の各要素について詳細に説明する。図3に燃料電池1の1つのセルの構成を示す断面図(A)と、その一部拡大図(B)を示す。燃料電池1は電解質膜3を空気極10と水素極5とで挟持した構成である。空気極10と電解質膜3との間には触媒を担持した反応層8が介在されている。

【0011】電解質膜3は固体高分子材料、例えばフッ素系樹脂より形成されるプロトン伝導性のイオン交換膜であり、湿潤状態で良好な電気伝導性を示す。例えば、ナフィオン（商品名：デュボン社）膜などを用いることができる。電解質膜3の膜厚は特に限定されないが、例えば50 μm とする。水素極5と電解質膜3との間にも同様に反応層9が介在されている。水素極5の構成は周知のものである。この発明では、部品の共通化の観点から空気極10と同じ構成としている。

【0012】反応層8、9は触媒を担持したカーボン粒子からなる層である。その膜厚は特に限定されないが、例えば10~20 μm とする。触媒にはPt、Au、Cu、Ni、Pd、Ag、Ph、Ruから選ばれる1種以上の金属又は選ばれた1種以上の金属の合金を用いることができる。好ましくは、白金若しくは白金合金からなる触媒を使用する。触媒の担持量は特に限定されないが、低コストの観点から0.01~0.2 mg/cm^2 程度とすることが望まれる。実施例ではPt触媒の担持量は0.4 mg/cm^2 である。反応層8の平均空孔径は、0.01~0.2 μm である。反応層8の空孔径の大きさはカーボン粒子の粒径を選択することにより調整できる。上記の空孔径を得るには平均粒径が0.01~0.5 μm のカーボン粒子を用いる。かかる反応層8、9は触媒を担持したカーボン粒子を有機溶剤に分散させ、さらに電解質溶液を適量添加してペースト化し、そのペーストを撥水層13の表面に塗布して形成される。

【0013】空気極10はカーボクロスからなる基部11の両面に撥水層13、15を形成してなる。基部11、反応層側の第1の撥水層13及び表面側の第2の撥水層15により拡散層が形成される。基部11はカーボクロスの代わりにカーボンペーパーやカーボン不織布により形成することもできる。カーボクロスの織り方及び基部11の膜厚は特に限定されるものではないが、例えば平織り、400 μm とする。

【0014】第1の撥水層13はカーボン粒子21を撥水性材料23で連結したものである。撥水性材料にはポリテトラフルオロエチレン（商品名テフロン（デュボン社）、以下「PTFE」という）を用いることができる。第1の撥水層13の空孔25の径の平均的な直径（平均空孔径）は反応層8のそれと実質的に等しくすることが好ましい。既述したように、反応層8の空孔が閉塞することを防止するためである。このように、第1の

撥水層13の平均空孔径は反応層8のそれにより規定されるものであるが、本発明者の検討によれば、第1の撥水層13の平均空孔径は $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。その平均空孔径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると空孔内が生成水で閉塞されるおそれがある。その平均空孔径が $1.0 \mu\text{m}$ を超えると、同じ平均空孔径を持つ反応層8においてその表面積（単位体積当たりの）が小さくなるので好ましくない。第1の撥水層13における更に好ましい平均空孔径の値は $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であり、更に更に好ましくは $0.03 \sim 0.06 \mu\text{m}$ である。

【0015】第1の撥水層13における平均空孔径はカーボン粒子21の粒径を選択することにより調整できる。したがって、第1の撥水層13を構成するカーボン粒子と反応層8を構成するカーボン粒子とは同じ平均粒径を有するものとするのが好ましい。本発明者の検討によれば、第1の撥水層13を構成するカーボン粒子21の平均粒径は $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。更に好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、更に更に好ましくは $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ である。

【0016】第1の撥水層13は次のようにして形成される。即ち、カーボン粒子とPTFEとを混合してペースト状の撥水カーボンを作製し、これを基部11であるカーボンクロス表面に塗布する。そして、所定の温度で焼成して第1の撥水層13を得る。なお、このときのカーボン粒子とPTFEとの混合比、焼成温度や焼成時間によっても第1の撥水層13の平均空孔径を調整することができる。

【0017】空気極10の表面に水が液体の状態で供給されるいわゆる水直噴タイプの燃料電池装置の場合（既述の特願平10-378161号参照）、表面側に形成される第2の撥水層15は供給された液状の水は弾き、他方、水蒸気はこれを効率良く通過させる必要がある。かかる第2の撥水層15も、第1の撥水層13と同様に、カーボン粒子をPTFEで連結した構成とすることができるが、その平均空孔径は $10 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。平均空孔径が $10 \mu\text{m}$ を超えると、供給された液状の水が空気極内に浸入するおそれがあるので好ましくない。この平均空孔径の下限値は特に限定されるものではないが、例えば $0.01 \mu\text{m}$ 未満とすると、空気の流通抵抗が大きくなるので好ましくない。かかる第2の撥水層15を構成するカーボン粒子の平均粒径は $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。この第2の撥水層15は、第1の撥水層13と同様にして形成される。

【0018】次に、図3に示した燃料電池1を備えた水直噴タイプの燃料電池装置30の例を図4に示す。図4に示すように、この燃料電池装置30は燃料電池本体1、燃料ガスとしての水素ガス供給系40、空気供給系50、水供給系60から概略構成される。

10

20

30

40

50

【0019】燃料電池本体1において空気極10の上方及び下方にはそれぞれ空気を吸入、排気するための空気マニホールド34、35が形成されている。上方のマニホールド34にはノズル61を取り付けるための取付孔が形成されている。ノズル61から噴出される水の噴出角度には制限があり、かつ水を霧状にしてこれを空気極10の全面に行き渡らせるには、ノズルと空気極10との間に所定の間隔が必要になる。従って、このマニホールド34は比較的背の高いものとなる。一方、下側の空気マニホールド35は滴下した水を効率よく排出できるものとする。なお、ノズルはマニホールド34の側面に設けることもできる。かかるノズルより噴出される水はマニホールド34内の全域に行き渡り、よって空気極10の全面に行き渡る事となる。ノズルをマニホールド34の側面に設けることにより、低いマニホールドが採用できる。よって燃料電池本体の小型化を図ることができる。

【0020】図5に示すように、上記空気極10-電解質膜3-燃料極5の単位ユニットは薄い膜状であり、一対のカーボン製コネクタ板36、37により挟持されている。空気極10に対向するコネクタ板36の面には空気を流通させるための溝38が複数条形成されている。各溝38は上下方向に形成されてマニホールド34、35を連通している。その結果、ノズル61より供給される霧状の水は当該溝38に沿って空気極10の下側部分まで達する。同様に、燃料極5に対向するコネクタ板37の面には水素ガスを流通させるための溝39が形成されている。実施例ではこの溝39を水平方向に複数条形成した。実際の装置ではこの単位ユニットが複数枚積層されている（燃料電池スタック）。

【0021】水素ガス供給系40の水素源41として、この実施例では水素吸蔵合金からなる水素ポンプを利用した。その他、水/メタノール混合液等の改質原料を改質器にて改質反応させて水素リッチな改質ガスを生成させ、この改質ガスをタンクに貯留しておいてこれを水素源とすることもできる。勿論、燃料電池装置1を室内外で固定して使用する場合には、水素配管を水素源とすることができる。水素源41と燃料極5とは水素供給調圧弁43を介して水素ガス供給路42により接続されている。調圧弁43は燃料極5に供給する水素ガスの圧力を調整するものであり、汎用的な構成のものを利用できる。

【0022】燃料極5からの排気ガスは排気ガス路44を通じて空気マニホールド34へ供給され、ここで空気と混合される。排気ガス路44にはこれを開閉するための水素排気弁45が配設されている。

【0023】空気極10には図示しないブローによって大気中より空気が供給される。図の符号51は空気の供給路であり空気極10のマニホールド34に連結されている。下側のマニホールド35には空気極10を通過し

た空気を循環若しくは排気するための空気路52が連結され、水を分離する凝縮器53を介して排気ガスは排気路56へ送られる。空気排気調圧弁54の開度により排気路56から排気される量が調節される。また、排気調圧弁54を省略し、排気ガスをそのまま大気へ排出する構成とすることもできる。

【0024】凝縮器53で分離された水はタンク62へ送られる。タンク62には水位センサ63が付設される。この水位センサ63により、タンク62の水位が所定の値以下となると、アラーム64が点滅してオペレータに水不足を知らせる。

【0025】実施例の水供給系60では、タンク62から水供給路65がポンプ66、水圧センサ67及び調圧弁68を介して、ノズル61まで連結されている。調圧弁68により所望の水圧に調節された水はノズル61から吹き出して空気マニホールド34内では霧状になる。そして、吹き出し時の運動量（初速）、霧の自重および空気流等によって空気極10の実質的な全面に液状の水が供給される。

【0026】このようにして空気極10の表面に供給された水はそこで周囲の空気及び電極表面から潜熱を奪って蒸発する。これにより、電解質膜3の水分の蒸発が防止される。また、空気極10へ供給された水は空気極10からも潜熱を奪うので、これを冷却する作用もある。特に、始動時に水を供給したとき、水素と空気の燃焼により膜、触媒がダメージを受けることを予防できる。

【0027】図中の符号70は電圧計であり、空気極10と燃料極5との間の電圧を計測する。

【0028】次に、上記燃料電池装置30を用いて、第1の撥水層13における平均空孔径を変化させたときの燃料電池1の出力を電圧計70で測定した。なお、反応層8の平均空孔径は0.03μmである。図6は第1の撥水層13の平均空孔径を6μm、3μm、0.2μmとしたときの電流密度と電圧との関係を示す。図6より、平均空孔径が小さくなるにつれ大きな電力の得られることがわかる。

【0029】図7は第1の撥水層13の平均空孔径と活

性化過電圧低減量との関係を示す。なお、この活性化過電圧は所定の電流密度における各平均空孔径における電圧値として求めている。この活性化過電圧は濃度過電圧及び抵抗過電圧の無視できる低電流密度（0.001～0.1A/cm²）領域、即ちTafel則に従う領域において測定した。図7の結果から、第1の撥水層13の平均空孔径が反応層のそれに近づくにつれ活性化過電圧も低減することがわかる。

【0030】この発明は、上記発明の実施の形態及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は燃料電池における過電圧の影響を説明するグラフである。

【図2】図2はこの発明の作用を説明するための撥水層と反応層の模式図である。

【図3】図3はこの発明の燃料電池の構成を示す模式図である。

【図4】図4はこの発明の実施例の燃料電池装置を示すブロック構成図である。

【図5】図5は同じく実施例の燃料電池の構成を示す断面図である。

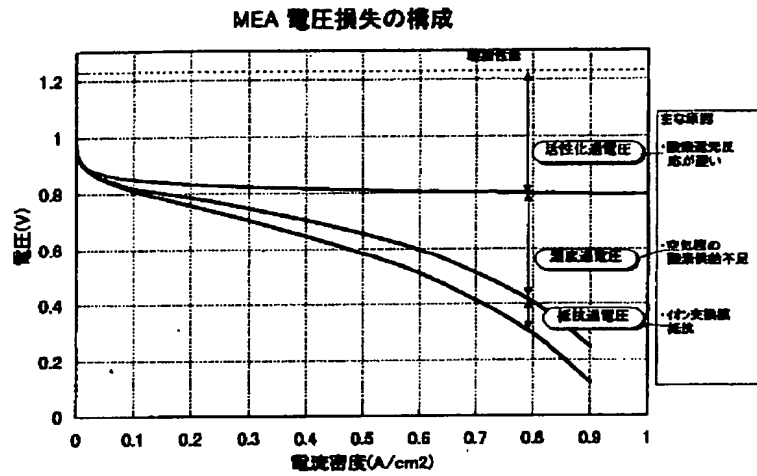
【図6】図6は実施例の燃料電池において、第1の撥水層の平均空孔径を変化させた場合の電流密度と電圧の関係を示すグラフである。

【図7】図7は同じく第1の撥水層の平均空孔径と活性化過電圧との関係を示すグラフである。

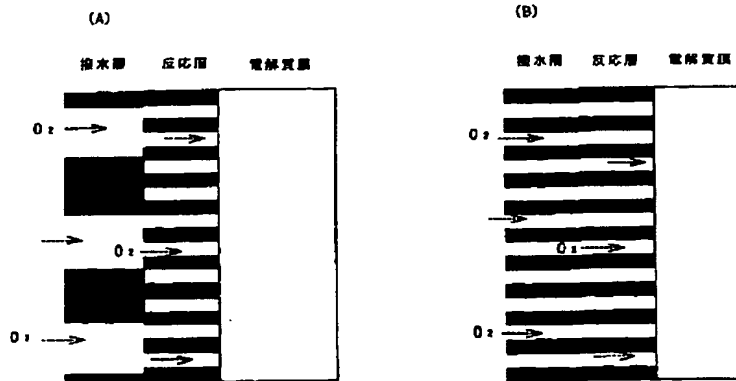
【符号の説明】

- 1 燃料電池
- 3 電解質膜
- 5 燃料極
- 8、9 反応層
- 10 空気極
- 13 第1の撥水層
- 15 第2の撥水層
- 30 燃料電池装置

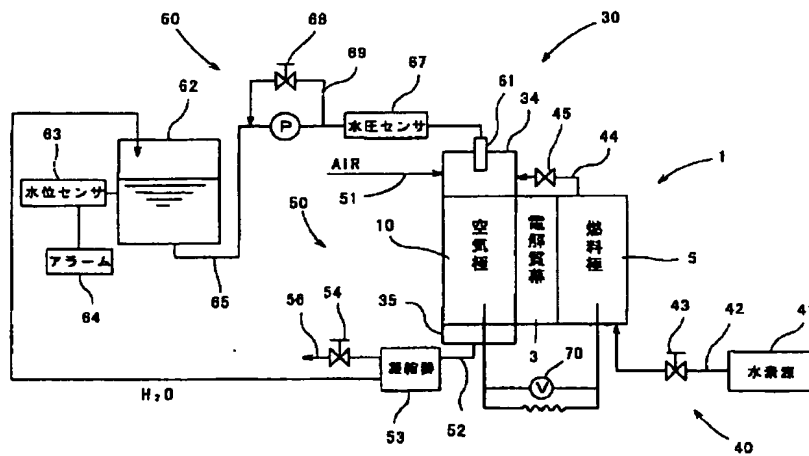
【図1】



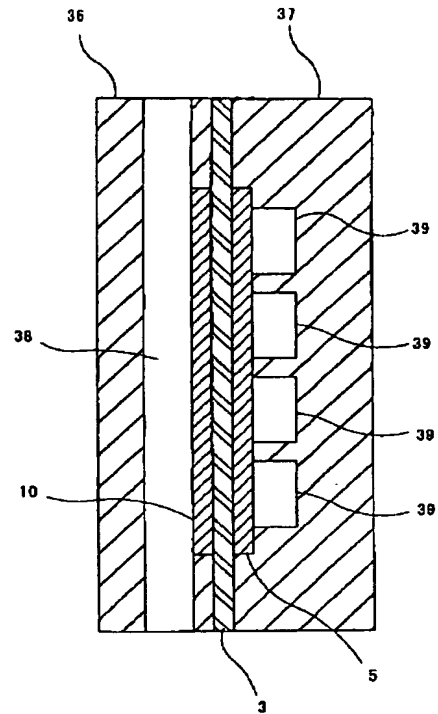
【図2】



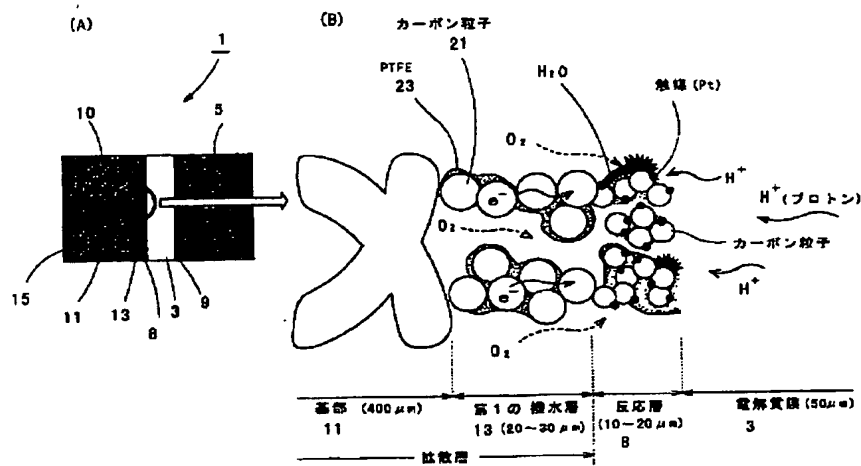
【図4】



【図5】

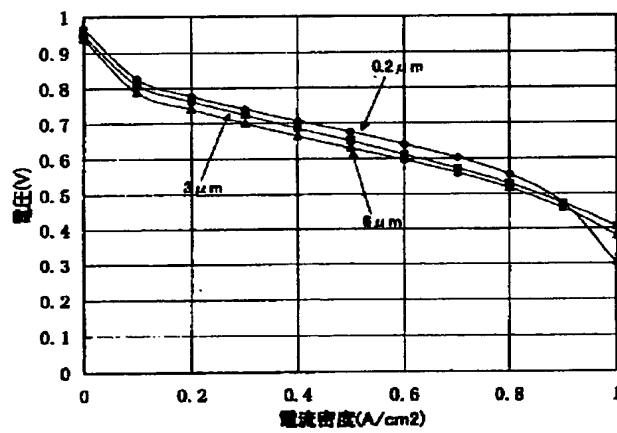


【図3】



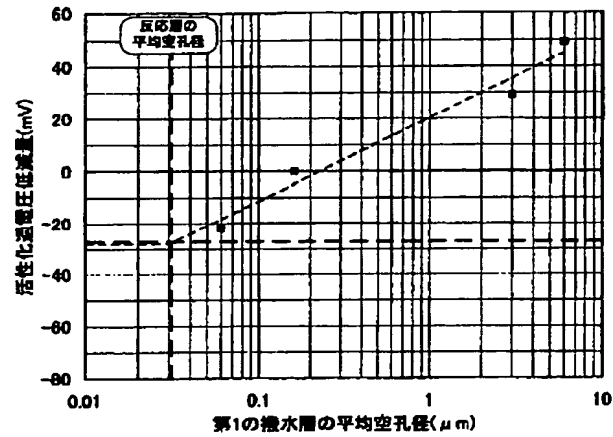
【図6】

第1の撥水層の平均孔径による性能変動



【図7】

第1の撥水層の平均孔径操作による活性化過電圧低減



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 M 8/10

識別記号

F I
H 0 1 M 8/10

テーマコード(参考)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.